

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2000-281931

(43)Date of publication of application : 10.10.2000

(51)Int.Cl.

C09B 67/46

C09B 67/04

C09B 67/50

G03G 5/05

G03G 5/06

G03G 5/07

(21)Application number : 11-088467

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 30.03.1999

(72)Inventor : NIMI TATSUYA  
YAMAZAKI JUNICHI  
KIYOHARA TAKAHITO**(54) PREPARATION OF DISPERSION, ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIZED MATERIAL  
DISPERSION, ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIZED MATERIAL, ELECTROPHOTOGRAPHIC  
EQUIPMENT AND ELECTROPHOTOGRAPHIC EQUIPMENT PROCESS CARTRIDGE**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a dispersion capable of preparing a stable electrophotographic sensitized material over a long period of time in a stabilized state which does not cause lowering in electrification and increase in residual potential without losing high sensitivity even by repeated use, an electrophotographic sensitized material having the above described properties, an electrophotographic method, electrophotographic equipment, and an electrophotographic equipment process cartridge.

**SOLUTION:** A method for preparing a dispersion by allowing a solvent containing an organic pigment to pass through a dispersion chamber containing a dispersion medium to disperse the organic pigment comprises letting the entire organic solvent pass through the dispersion chamber for the same period of time. An electrophotographic sensitized material is prepared by using the dispersion obtained by this method. An electrophotographic method, and electrophotographic equipment and an electrophotographic equipment process cartridge use this sensitized material.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

07.10.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-281931

(P2000-281931A)

(43)公開日 平成12年10月10日(2000. 10. 10)

(51)IntCl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 9 B 67/46		C 0 9 B 67/46	Z 2 H 0 6 8
67/04		67/04	
67/50		67/50	Z
G 0 3 G 5/05	1 0 2	G 0 3 G 5/05	1 0 2
5/06	3 1 1	5/06	3 1 1

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-88467

(22)出願日 平成11年3月30日(1999. 3. 30)

(71)出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72)発明者 新美 達也

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 山崎 純一

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(74)代理人 100074505

弁理士 池浦 敏明 (外1名)

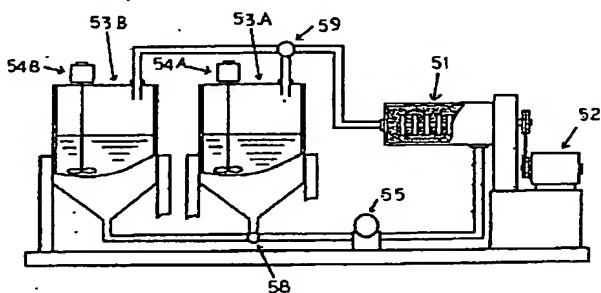
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 分散液の作製方法、電子写真感光体用分散液、電子写真感光体、電子写真装置及び電子写真装置用プロセスカートリッジ

(57)【要約】

【課題】 高感度を失うことなく繰り返し使用によっても帯電性の低下と残留電位の上昇を生じない安定な電子写真感光体を長期間安定して作製できる分散液、並びに、前記特性を維持した電子写真感光体、電子写真方法、電子写真装置及び電子写真装置用プロセスカートリッジを提供する。

【解決手段】 分散メディアを内蔵する分散室を有機顔料を含む溶媒が通過することにより有機顔料を分散させるに当たり、該溶媒全てが同じ時間だけ分散室を通過するようにした分散液の作製方法、該方法によって得られた分散液を用いて作製された電子写真感光体、並びに該感光体を用いた電子写真方法、電子写真装置及び電子写真装置用プロセスカートリッジ。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 分散メディアを内蔵する分散室を有機顔料を含む溶媒が通過することにより、有機顔料を分散する分散液の製造方法において、該溶媒全てが同じ時間だけ分散室を通過することを特徴とする分散液の作製方法。

【請求項 2】 分散室の両端に少なくとも 1 つ以上のストックタンクが配管により接続され、分散室と少なくとも片方のストックタンクとの間に溶媒を送液可能なポンプが配置された装置にて、片側のストックタンクからもう一方のストックタンクに分散室を通して、一方通行の形で溶媒が通過される状態で分散が行われることを特徴とする請求項 1 記載の分散液の作製方法。

【請求項 3】 分散室通過前と通過後の液を分離し、分散室を通過した回数が異なる溶媒が混ざることのないことを特徴とする請求項 1 記載の分散液の作製方法。

【請求項 4】 前記有機顔料がフタロシアニン系顔料であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の分散液の作製方法。

【請求項 5】 前記有機顔料がチタニルフタロシアニンであることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の作製方法。

【請求項 6】 前記有機顔料が少なくとも CuK $\alpha$  の特性 X 線 (波長 1.514 Å) に対するブラッグ角  $2\theta$  の最大回折ピークが  $27.2 \pm 0.2^\circ$  にあるチタニルフタロシアニンであることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の分散液の作製方法。

【請求項 7】 前記溶媒中に樹脂を併用することを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の分散液の作製方法。

【請求項 8】 請求項 1～7 のいずれかに記載の方法により作製されたことを特徴とする電子写真感光体用分散液。

【請求項 9】 導電性支持体上に少なくとも有機顔料が分散された感光層を有する電子写真感光体において、該感光層を形成するための有機顔料を含有する分散液が、分散メディアを内蔵する分散室を有機顔料を含む溶媒が通過することにより有機顔料を分散する方法により分散され、該溶媒全てが同じ時間だけ分散室を通過するように分散された分散液であることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項 10】 導電性支持体上に少なくとも有機顔料が分散された感光層を有する電子写真感光体において、該感光層を形成するための有機顔料を含有する分散液が、分散室の両端に少なくとも 1 つ以上のストックタンクが配管により接続され、分散室と少なくとも片方のストックタンクとの間に溶媒を送液可能なポンプが配置された装置にて、片側のストックタンクからもう一方のストックタンクに分散室を通して、一方通行の形で溶媒が通過される状態で、分散室を通過した回数が異なる溶媒

が混ざることのないように分散された分散液であることを特徴とする請求項 9 記載の電子写真感光体。

【請求項 11】 前記電子写真感光体に含有される有機顔料がフタロシアニン系顔料であることを特徴とする請求項 9 又 10 記載の電子写真感光体。

【請求項 12】 前記電子写真感光体に含有される有機顔料がチタニルフタロシアニンであることを特徴とする請求項 9 又 10 記載の電子写真感光体。

【請求項 13】 前記電子写真感光体に含有される有機顔料が少なくとも CuK $\alpha$  の特性 X 線 (波長 1.514 Å) に対するブラッグ角  $2\theta$  の最大回折ピークが  $27.2 \pm 0.2^\circ$  にあるチタニルフタロシアニンであることを特徴とする請求項 9 又は 10 記載の電子写真感光体。

【請求項 14】 前記感光層が電荷発生層と電荷輸送層の積層構成からなることを特徴とする請求項 9～13 のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項 15】 前記電子写真感光体の電荷輸送層に少なくともトリアールアルミン構造を主鎖及び/又は側鎖に含むポリカーボネートを含有することを特徴とする請求項 14 記載の電子写真感光体。

【請求項 16】 電子写真感光体に、少なくとも帯電、画像露光、現像、転写、クリーニング、除電を繰り返す電子写真方法において、該電子写真感光体が、分散室の両端に少なくとも 1 つ以上のストックタンクが配管により接続され、分散室と少なくとも片方のストックタンクとの間に溶媒を送液可能なポンプが配置された装置にて、片側のストックタンクからもう一方のストックタンクに分散室を通して、一方通行の形で溶媒が通過される状態で、分散室を通過した回数が異なる溶媒が混ざることのないように、溶媒全てが同じ時間だけ分散室を通過されるように分散された分散液を塗布乾燥することにより形成された感光層を導電性支持体上に設けたものであることを特徴とする電子写真方法。

【請求項 17】 少なくとも帯電手段、画像露光手段、現像手段、転写手段、クリーニング手段、除電手段及び電子写真感光体を具備してなる電子写真装置であって、該電子写真感光体が、分散室の両端に少なくとも 1 つ以上のストックタンクが配管により接続され、分散室と少なくとも片方のストックタンクとの間に溶媒を送液可能なポンプが配置された装置にて、片側のストックタンクからもう一方のストックタンクに分散室を通して、一方通行の形で溶媒が通過される状態で、分散室を通過した回数が異なる溶媒が混ざることのないように、溶媒全てが同じ時間だけ分散室を通過するように分散された分散液を塗布乾燥することにより形成された感光層を導電性支持体上に設けたものであることを特徴とする電子写真装置。

【請求項 18】 少なくとも電子写真感光体を具備してなる電子写真装置用プロセスカートリッジであって、該電子写真感光体が、分散室の両端に少なくとも 1 つ以上

のストックタンクが配管により接続され、分散室と少なくとも片方のストックタンクとの間に溶媒を送液可能なポンプが配置された装置にて、片側のストックタンクからもう一方のストックタンクに分散室を通して、一方通行の形で溶媒が通過される状態で、分散室を通過した回数が異なる溶媒が混ざることのないように、溶媒全てが同じ時間だけ分散室を通過するように分散された分散液を塗布乾燥することにより形成された感光層を導電性支持体上に設けたものであることを特徴とする電子写真装置用プロセスカートリッジ。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は有機顔料を含有する分散液の作製方法、それを用いた電子写真感光体用分散液、その分散液を用いて作られる電子写真感光体、並びにその電子写真感光体を用いた電子写真方法、電子写真装置及び電子写真装置用プロセスカートリッジに関する。更に詳しくは、有機顔料の結晶型の変化のない分散液の作製方法、それを用いた電子写真感光体用分散液、その分散液を用いて作られる繰り返し使用によっても感光体の帯電電位と残留電位の安定性に優れた電子写真感光体、並びにそれを用いた異常画像発生が少ない電子写真方法、電子写真装置及び電子写真装置用プロセスカートリッジに関する。

#### 【0002】

【従来の技術】有機顔料は比較的以前から塗料用のフィラーとして用いられてきた。特に、その色彩の豊かさは無機顔料には無い利点である。また、近年では有機顔料の応用例として、有機光電変換デバイス用材料として脚光を浴びるようになってから、様々な材料、用途が生み出されている。

【0003】このような有機顔料を含む膜が成膜されるに当たっては、大面積化が容易な湿式成膜法がその大半を占めている。湿式成膜法により成膜される塗膜の良否は、顔料を含む分散液の良否にほとんど左右されると言っても過言ではない。分散液の良否とは、顔料の分散性が一つの決め手となる。従って、良好な分散液とは顔料がビヒクル中に十分に分散され、その分散状態が長期にわたり継続されるものである。

【0004】このような分散液を作製するために、ここまでには様々な分散機・分散システムが提案され、分散効率を上げる方法が考案されてきた。分散液中の顔料の粒子サイズを小さくするためには、一般論として分散メディアのサイズの小さいものを用いるが、顔料が分散されにくいものであると分散力が不足する。これを改良するためにはメディアサイズを大きくするか、分散されやすい顔料を用いる以外にない。前者では最終到達する粒子サイズに限界があるため、後者の方法を開発することが効率的である。しかしながら、分散に関して顔料側からのアプローチはほとんど見当たらない。

【0005】一方、電子写真方式を用いた情報処理システム機の発展は目覚ましいものがある。特に、情報をデジタル信号に変換して光によって情報記録を行う光プリンターは、そのプリント品質、信頼性において向上が著しい。このデジタル記録技術はプリンターのみならず通常の複写機にも応用され、所謂デジタル複写機が開発されている。また、従来からあるアナログ複写にこのデジタル記録技術を搭載した複写機は、種々様々な情報処理機能が付加されるため、今後その必要性が益々高まっていくと予想される。

【0006】光プリンターの光源としては現在のところ小型で安価で信頼性の高い半導体レーザー（LD）や発光ダイオード（LED）が多く使われている。現在よく使われているLEDの発光波長は660nmであり、LDの発光波長域は近赤外光領域にある。このため、可視光領域から近赤外光領域に高い感度を有する電子写真感光体の開発が望まれている。

【0007】電子写真感光体の感光波長域は、感光体に使用される電荷発生物質の感光波長域によってほぼ決まってしまう。そのため、従来から各種アゾ顔料、多環キノロン系顔料、三方晶形セレン、各種フタロシアニン顔料等多くの電荷発生物質が開発されている。それらの内、チタニルフタロシアニン（TiOPcと略記される）は600～800nmの長波長光に対して高感度を示すため、光源がLEDやLDである電子写真プリンターやデジタル複写機用の感光体用材料として極めて重要且つ有用である。

【0008】上述したような有機顔料は、特定の結晶構造が特異的な特性を発現することが多い。例えばTiOPcは、A型（β相）あるいはB型（α相）と呼ばれる安定結晶よりも、不安定な結晶型（準安定状態）であるCuKαの特性X線（波長1.514Å）に対するブラッグ角2θの最大回折ピークが27.2±0.2°にある材料は非常に高感度であることが知られている。

【0009】この材料は結晶が準安定状態であるが故に、粉碎・分散などの物理的ストレスによって結晶型が容易に転移することが知られており、分散を控えめにくくすることで結晶型の変化を少なくする方法がとられている。この方法によると、分散液中の顔料粒子サイズは必然的に大きなものになる。一方、感光体の塗工方法としては浸漬塗工法が一般に用いられるが、粒径の大きな分散液を用いると、塗膜欠陥が生じやすいという欠点を有している。これらの点から、十分に分散が進んだ（粒径の細かい）、結晶型の安定な分散液の作製方法が望まれていた。

【0010】また、カールソンプロセス及び類似プロセスにおいて繰り返し使用される電子写真感光体の条件としては、感度、受容電位、電位保持性、電位安定性、残留電位、分光特性に代表される静電特性が優れていることが要求される。とりわけ、高感度感光体については、

繰り返し使用による帯電性の低下と残留電位の上昇が、感光体の寿命特性を支配することが多くの感光体で経験的に知られており、チタニルフタロシアニンもこの例外ではない。従って、チタニルフタロシアニンをを用いた感光体の繰り返し使用による安定性は未だ十分とはいえず、その技術の完成が熱望されていた。また、これら特徴を持った感光体を長期的に安定に作製可能な分散液（感光層形成液）も要望されていた。

#### 【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、有機顔料を用いて分散液を作製する際に、効率的に分散液を作製する方法を提供することにある。また、別の目的は、結晶多型を有する有機顔料をそのうちの特定の結晶型を維持したまま、粒子サイズの細かい分散液の作製方法を提供することにある。また、別の目的は、特定の特性を長期間安定して維持できる分散液の作製方法を提供することにある。本発明の更に別の目的は、高感度を失うことなく繰り返し使用によっても帯電性の低下と残留電位の上昇を生じない安定な電子写真感光体を提供することにある。また、別の目的は、前記特性を維持したまま、耐摩耗性を向上した電子写真感光体を提供することにある。本発明の更に別の目的は、高感度を失うことなく繰り返し使用によっても帯電性の低下と残留電位の上昇を生じない安定な電子写真方法を提供することにある。本発明の更に別の目的は、高感度を失うことなく繰り返し使用によっても帯電性の低下と残留電位の上昇を生じない安定な電子写真装置及び電子写真装置用プロセスカートリッジを提供することにある。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】前述のように、有機顔料は電子写真感光体の光キャリア発生材料として重要な役割を担っている。有機顔料は電子写真感光体中においては、一般に微粒子の形で存在している。これは、電子写真プロセスにおける画像書き込み光を一定の割合で均一に吸収するためである。このため、粒子が大きすぎたり、粒度分布がまばらであったりすると、得られる電子写真感光体は有機顔料を含む感光層（電荷発生層）がきれいな塗膜にならないばかりか、電子写真プロセスにおいて異常画像が発生したりもする。このような点から言えば、電荷発生物質としての有機顔料は感光層（電荷発生層）を形成するための分散液中では粒度分布の幅が狭く、粒子サイズが出来る限り小さい方が好ましい。即ち、分散安定性の高い分散液の作製が、電子写真感光体の成否を握っていると言っても過言ではない。

【0013】有機顔料を含有する電子写真感光体は、一般的に湿式法により形成される。特に大量生産に向けた浸漬塗工方法が、ドラム状感光体の製造方法の大半をしめる。浸漬塗工方法は、装置・方式が簡便であるため、マスプロダクト方式の製造には最も向いているが、少量の本数を塗工する場合でも、必要最低量の塗工液が必要

となる。この最低必要量が、他の塗工方式、例えば、スプレー法、ノズルコートなど塗りきりの方式に比べると極めて多量である。

【0014】有機顔料の分散方法は種々提案されているが、多量の分散液を作製する場合にはいくつかの制限が生じる。即ち、ボールミル、振動ミルなどにおいては、ポットの容量が作製可能量を決めてしまう。このような観点から、一バッチで多量の分散液作製可能な分散システムとして、循環系の中に分散能を有する部位即ち分散チャンパー部（分散室）を有する分散システムが提案されている。

【0015】このようなシステムは一般に、大容量のストックタンクに対し、分散室の容量が小さく設計されている。これは、システムをコンパクトにまとめる、省エネ、分散室内に使用する分散メディアを少なくする等の目的によるものである。分散方式の流れとしては、ストックタンクから分散室に送られ、分散室で分散された液が再びストックタンクに戻って来たときに、分散された液が分散前の液に完全に混ざる方式であるが、ストックタンクの容量に対し分散室の容量が余りにも小さい場合、ストックタンク内の液はほとんどが分散されていない液（1度も分散室を通過していない液）となってしまふ。このため、分散するために非常に時間がかかってしまい、効率的でなくなる。更に、一部の液は何度も分散室を通過することになるため、過分散になったり、場合によっては結晶型を変えてしまうことすらある。このようにして作製した分散液を用いて感光体を作製した場合、粒度分布の不均一性による塗膜の不均一性、あるいは結晶型の変化・変質による静電特性の変化（所望の静電特性が得られない）などの不具合点を生じることがある。

【0016】本発明者らは、上述のように循環分散システムそのものの考え方は非常に好ましいものであるが、分散室を1度通過した液が多量の未分散の液に混ざって埋もれてしまうことが致命的な欠点であることを見出した。この点を改良するために、すべての分散すべき液が同じ回数（時間）だけ分散室を通過させることにより、分散効率が飛躍的に向上し、結晶型の安定した、均一な粒度分布を持った分散液を作製できることを見出した。

【0017】上記の方法を具体的にするために、本発明者らは近年一般的に用いられている循環分散システムの循環という概念を取り除き、分散すべき液の分散室の通過を一方通行にし、通過前の液と通過後の液が絶対混ざらないようにすることで、液全体の分散室の通過時間（回数）が全く等しくなる方法により達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0018】また、本発明者らは、上記技術を用いて作製された、結晶型の安定した且つ均一な粒度分布を持った分散液を用いることにより、成膜性が良好で、且つ静電特性が安定している電子写真感光体が形成されること

を見出した。即ち、この分散液を用いた感光体は、電子写真プロセス中で用いると、従来問題であった繰り返し使用における帯電性の低下・光感度の低下（残留電位の上昇）を起こすことなく、安定した表面電位を与えるものであることが分かった。これにより、地肌汚れあるいは画像濃度低下といった異常画像の発生が押さえられることが判明し、本発明を完成するに至った。

【0019】従って、本発明によれば、第一に、分散メディアを内蔵する分散室を有機顔料を含む溶媒が通過することにより、有機顔料を分散する分散液の製造方法において、該溶媒全てが同じ時間だけ分散室を通過することを特徴とする分散液の作製方法が提供される。第二に、分散室の両端に少なくとも1つ以上のストックタンクが配管により接続され、分散室と少なくとも片方のストックタンクとの間に溶媒を送液可能なポンプが配置された装置にて、片側のストックタンクからもう一方のストックタンクに分散室を通過して、一方通行の形で溶媒が通過される状態で分散が行われることを特徴とする上記第一に記載した分散液の作製方法が提供される。第三に、分散室通過前と通過後の液を分離し、分散室を通過した回数が異なる溶媒が混ざることのないことを特徴とする上記第一に記載した分散液の作製方法が提供される。第四に、前記有機顔料がフタロシアニン系顔料であることを特徴とする上記第一～第三のいずれかに記載した分散液の作製方法が提供される。第五に、前記有機顔料がチタニルフタロシアニンであることを特徴とする上記第一～第三のいずれかに記載した分散液の作製方法が提供される。第六に、前記有機顔料が少なくともCuK $\alpha$ の特性X線（波長1.514Å）に対するブラッグ角2 $\theta$ の最大回折ピークが27.2 $\pm$ 0.2°にあるチタニルフタロシアニンであることを特徴とする上記第一～第三のいずれかに記載した分散液の作製方法が提供される。第七に、前記溶媒中に樹脂を併用することを特徴とする上記第一～第六のいずれかに記載した分散液の作製方法が提供される。

【0020】第八に、上記第一～第七のいずれかに記載した方法により作製されたことを特徴とする電子写真感光体用分散液が提供される。

【0021】第九に、導電性支持体上に少なくとも有機顔料が分散された感光層を有する電子写真感光体において、該感光層を形成するための有機顔料を含有する分散液が、分散メディアを内蔵する分散室を有機顔料を含む溶媒が通過することにより有機顔料を分散する方法により分散され、該溶媒全てが同じ時間だけ分散室を通過するように分散された分散液であることを特徴とする電子写真感光体が提供される。第十に、導電性支持体上に少なくとも有機顔料が分散された感光層を有する電子写真感光体において、該感光層を形成するための有機顔料を含有する分散液が、分散室の両端に少なくとも1つ以上のストックタンクが配管により接続され、分散室と少な

くとも片方のストックタンクとの間に溶媒を送液可能なポンプが配置された装置にて、片側のストックタンクからもう一方のストックタンクに分散室を通過して、一方通行の形で溶媒が通過される状態で、分散室を通過した回数が異なる溶媒が混ざることのないように分散された分散液であることを特徴とする上記第九に記載した電子写真感光体が提供される。第十一に、前記電子写真感光体に含有される有機顔料がフタロシアニン系顔料であることを特徴とする上記第九又は第十に記載した電子写真感光体が提供される。第十二に、前記電子写真感光体に含有される有機顔料がチタニルフタロシアニンであることを特徴とする上記第九又は第十に記載した電子写真感光体が提供される。第十三に、前記電子写真感光体に含有される有機顔料が少なくともCuK $\alpha$ の特性X線（波長1.514Å）に対するブラッグ角2 $\theta$ の最大回折ピークが27.2 $\pm$ 0.2°にあるチタニルフタロシアニンであることを特徴とする上記第九又は第十に記載した電子写真感光体が提供される。第十四に、前記感光層が電荷発生層と電荷輸送層の積層構成からなることを特徴とする上記第九～第十三のいずれかに記載した電子写真感光体が提供される。第十五に、前記電子写真感光体の電荷輸送層に少なくともトリアリールアミン構造を主鎖及び／又は側鎖に含むポリカーボネートを含有することを特徴とする上記第十四に記載した電子写真感光体が提供される。

【0022】第十六に、電子写真感光体に、少なくとも帯電、画像露光、現像、転写、クリーニング、除電を繰り返す電子写真方法において、該電子写真感光体が、分散室の両端に少なくとも1つ以上のストックタンクが配管により接続され、分散室と少なくとも片方のストックタンクとの間に溶媒を送液可能なポンプが配置された装置にて、片側のストックタンクからもう一方のストックタンクに分散室を通過して、一方通行の形で溶媒が通過される状態で、分散室を通過した回数が異なる溶媒が混ざることのないように、溶媒全てが同じ時間だけ分散室を通過されるように分散された分散液を塗布乾燥することにより形成された感光層を導電性支持体上に設けたものであることを特徴とする電子写真方法が提供される。

【0023】第十七に、少なくとも帯電手段、画像露光手段、現像手段、転写手段、クリーニング手段、除電手段及び電子写真感光体を具備してなる電子写真装置であって、該電子写真感光体が、分散室の両端に少なくとも1つ以上のストックタンクが配管により接続され、分散室と少なくとも片方のストックタンクとの間に溶媒を送液可能なポンプが配置された装置にて、片側のストックタンクからもう一方のストックタンクに分散室を通過して、一方通行の形で溶媒が通過される状態で、分散室を通過した回数が異なる溶媒が混ざることのないように、溶媒全てが同じ時間だけ分散室を通過するように分散さ



れた分散液を塗布乾燥することにより形成された感光層を導電性支持体上に設けたものであることを特徴とする電子写真装置が提供される。

【0024】第十八に、少なくとも電子写真感光体を具備してなる電子写真装置用プロセスカートリッジであって、該電子写真感光体が、分散室の両端に少なくとも1つ以上のストックタンクが配管により接続され、分散室と少なくとも片方のストックタンクとの間に溶媒を送液可能なポンプが配置された装置にて、片側のストックタンクからもう一方のストックタンクに分散室を通して、一方通行の形で溶媒が通過される状態で、分散室を通過した回数が異なる溶媒が混ざることのないように、溶媒全てが同じ時間だけ分散室を通過するように分散された分散液を塗布乾燥することにより形成された感光層を導電性支持体上に設けたものであることを特徴とする電子写真装置用プロセスカートリッジが提供される。

【0025】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。まず、分散液の作製方法について具体的に述べる。本発明で分散される有機顔料は、公知の有機顔料のいずれもが適用されるが、例えば、フタロシアニン系顔料、モノアゾ顔料、ジスアゾ顔料、トリスアゾ顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、キナクリドン系顔料、キノン系縮合多環化合物、スクエアリック酸系染料、ナフタロシアニン系顔料、アズレニウム塩系染料等が挙げられ用いられる。

【0026】数多くの結晶型を有するフタロシアニン系顔料は非常に有効であり、中でもチタニルフタロシアニンは結晶型により特性が大きく変化するが顔料である。とりわけCuK $\alpha$ の特性X線（波長1.514Å）に対するブラッグ角2 $\theta$ の最大回折ピークが27.2° $\pm$ 0.2°にあるチタニルフタロシアニンは、極めて高い光キャリア発生能を有するが、結晶型が不安定であり他の結晶型へと容易に変換してしまうものである。しかしながら、本発明を用いることにより安定に結晶型を維持したまま、分散液を作製することが出来、顔料本来の光キャリア発生能を維持したままの分散液が得られる。

【0027】また、分散液を作製する際、溶媒中にバインダー樹脂を併用することは、結晶型の変化を押さえる意味で非常に重要な役割を担う。バインダー樹脂は、用途に応じて任意のものが使用される。

【0028】電子写真感光体用分散液に用いられる樹脂としては、ポリアミド、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリケトン、ポリカーボネート、シリコン樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルケトン、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリアクリルアミド、ポリビニルベンゼン、ポリエステル、フェノキシ樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリフェニレンオキシド、ポリアミド、ポリビニル

ピリジン、セルロース系樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等が挙げられる。

【0029】図1は、本発明の分散液を作製するのに好適な装置の一例を示した図である。図1において、51は分散室（分散チャンバー部）で内部にモーター52によって高速回転するローターと分散を行うビーズが入っている。ビーズとしては直径0.3mmから1mm程度のジルコニアビーズ、ガラスビーズなどが使用される。53A及び53Bはストックタンクであり、内部に分散する液が貯えられている。図1の例ではストックタンクは2基であるが、3基あるいはそれ以上でもかまわない。また、ストックタンク53A、53Bは同一の形状をしているが、それはかならずしも同一の形状である必要はない。54A及び54Bはストックタンク内の液を攪拌する攪拌機であり、55はストックタンクの液を分散室に送るポンプである。また、58は三方弁であり、分散室1に送る液としてストックタンク53Aの液かあるいはストックタンク53Bの液かを切り替えることを可能にする。

【0030】図1ではストックタンクが2基の例を示したが、ストックタンクの数が増えた場合は図1の58に示す弁は三方弁ではなく、四方あるいはそれ以上の切り替え弁となる。弁59も三方弁であり、分散室から出た液をストックタンク53Aあるいは53Bのどちらに入れるかの切り替えを可能にする。弁59も弁58と同様にストックタンクの数に応じて切り替え数は増し、切り替えが可能となる。

【0031】このような装置を用いて、はじめに片側のストックタンクに分散前の液を入れ、ポンプにより分散室に送り、分散された液はもう片方のストックタンクのみに収納する様に弁58、59により調節する。その後、片側のタンクには分散液が入らないように弁58、59の調節し、分散を開始する。次いで、弁58、59の調整により、分散室を1度通過した分散液が入ったストックタンクからもう一方のストックタンクに分散液が収納されるように分散を再び行う。以降はこの操作を必要に応じて繰り返すことにより、粒度分布の狭い、平均粒径の小さい、結晶型の変化の少ない分散液を作製することが出来る。

【0032】次いで、本発明により作製される電子写真感光体を図面に沿って説明する。図2は、本発明に用いられる電子写真感光体を表わす断面図であり、導電性支持体31上に、電荷発生材料と電荷輸送材料を主成分とする単層感光層33が設けられている。図3及び図4は本発明に用いられる電子写真感光体の別の構成例を示す断面図であり、電荷発生材料を主成分とする電荷発生層35と、電荷輸送材料を主成分とする電荷輸送層37とが、積層された構成をとっている。

【0033】導電性支持体31としては、体積抵抗10<sup>10</sup>Ω・cm以下の導電性を示すもの、例えば、アルミニ



ウム、ニッケル、クロム、ニクロム、銅、金、銀、白金などの金属、酸化スズ、酸化インジウムなどの金属酸化物を、蒸着またはスパッタリングにより、フィルム状もしくは円筒状のプラスチック、紙に被覆したもの、あるいは、アルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル、ステンレスなどの板およびそれらを押出し、引き抜きなどの工法で素管化後、切削、超仕上げ、研磨などの表面処理した管などを使用することができる。また、特開昭 52-36016 号公報に開示されたエンドレスニッケルベルト、エンドレスステンレスベルトも導電性支持体 31 として用いることができる。

【0034】この他、上記支持体上に導電性粉体を適当な結着樹脂に分散して塗工したものも、本発明の導電性支持体 31 として用いることができる。この導電性粉体としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、またアルミニウム、ニッケル、鉄、ニクロム、銅、亜鉛、銀などの金属粉、あるいは導電性酸化錫、ITO などの金属酸化物粉体などが挙げられる。また、同時に用いられる結着樹脂には、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアリレート樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂などの熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂又は光硬化性樹脂が挙げられる。このような導電性層は、これらの導電性粉体と結着樹脂を適当な溶剤、例えば、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、メチルエチルケトン、トルエンなどに分散して塗布することにより設けることができる。

【0035】更に、適当な円筒基体上にポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレン、塩化ゴム、テフロンなどの素材に前記導電性粉体を含有させた熱収縮チューブによって導電性層を設けてなるものも、本発明の導電性支持体 31 として良好に用いることができる。

【0036】次に、感光層について説明する。感光層は単層でも積層でもよいが、説明の都合上、先ず電荷発生層 35 と電荷輸送層 37 で構成される場合から述べる。

【0037】電荷発生層 35 は、有機顔料を主成分とする層である。これは前述の方法により作製された分散液を製膜してなる層である。必要に応じて電荷発生層 35 に用いられる結着樹脂としては、ポリアミド、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリケトン、ポリカーボネート、シリコン樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルケトン、ポリスチレ

ン、ポリスルホン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリアクリルアミド、ポリビニルベンザール、ポリエステル、フェノキシ樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリフェニレンオキシド、ポリアミド、ポリビニルピリジン、セルロース系樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等が挙げられる。結着樹脂の量は、電荷発生物質 100 重量部に対し 0~500 重量部、好ましくは 10~300 重量部が適当である。

【0038】ここで用いられる溶剤としては、例えばイソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、ジオキサソ、エチルセルソルブ、酢酸エチル、酢酸メチル、ジクロロメタン、ジクロロエタン、モノクロロベンゼン、シクロヘキサソ、トルエン、キシレン、リグロイン等が挙げられる。

【0039】塗布液の塗工法としては、浸漬塗工法、スプレーコート、ビートコート、ノズルコート、スピナーコート、リングコート等の方法を用いることができる。電荷発生層 35 の膜厚は、0.01~5  $\mu\text{m}$  程度が適当であり、好ましくは 0.1~2  $\mu\text{m}$  である。電荷発生層 35 は、前述のような分散装置を用いて作製された分散液を用いることにより形成される。

【0040】電荷輸送層 37 は、電荷輸送物質及び結着樹脂を適当な溶剤に溶解ないし分散し、これを電荷発生層上に塗布、乾燥することにより形成できる。また、必要により可塑剤、レベリング剤、酸化防止剤等を添加することもできる。

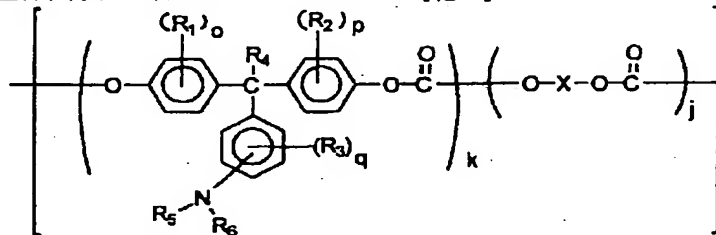
【0041】電荷輸送物質には、正孔輸送物質と電子輸送物質とがある。電子輸送物質としては、例えばクロルアニル、ブロムアニル、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロ-9-フルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロキサントン、2,4,8-トリニトロチオキサントン、2,6,8-トリニトロ-4H-インデノ [1,2-b] チオフェン-4-オン、1,3,7-トリニトロジベンゾチオフェン-5,5-ジオキサイド、ベンゾキノン誘導体等の電子受容性物質が挙げられる。

【0042】正孔輸送物質としては、ポリ-N-ビニルカルバゾール及びその誘導体、ポリ- $\gamma$ -ガルバゾリルエチルグルタメート及びその誘導体、ピレン-ホルムアルデヒド縮合物及びその誘導体、ポリビニルピレン、ポリビニルフェナントレン、ポリシラン、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、モノアリーールアミン誘導体、ジアリーールアミン誘導体、トリアリーールアミン誘導体、スチルベン誘導体、 $\alpha$ -フェニルスチルベン誘導体、ベンジジン誘導体、ジアリーールメタン誘導体、トリアリーールメタン誘導体、9-スチリルアントラセン誘導体、ピラゾリン誘導体、ジビニル

ベンゼン誘導体、ヒドラジン誘導体、インデン誘導体、ブタジエン誘導体、ピレン誘導体等、ビススチルベン誘導体、エナミン誘導体等その他公知の材料が挙げられる。これらの電荷輸送物質は単独、又は2種以上混合して用いられる。

【0043】結着樹脂としては、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアラート、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂等の熱可塑性又は熱硬化性樹脂が挙げられる。

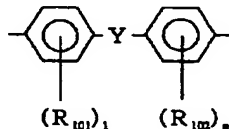
【0044】電荷輸送物質の量は結着樹脂100重量部に対し、20~300重量部、好ましくは40~150\*



(1)

式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ はそれぞれ独立して置換若しくは無置換のアルキル基又はハロゲン原子を、 $R_4$ は水素原子又は置換若しくは無置換のアルキル基を、 $R_5$ 及び $R_6$ は置換若しくは無置換のアリール基を、夫々表す。 $o$ 、 $p$ 及び $q$ はそれぞれ独立して0~4の整数を表し、 $k$ 及び $j$ は組成を表し、 $0 \leq k \leq 1$ 、 $0 \leq j \leq 0.9$ である。 $n$ は繰り返し単位数を表し、5~5000の整数である。 $X$ は脂肪族の2価基、環状脂肪族の2価基、又は下記一般式で表される2価基を表す。

【化2】



式中、 $R_{101}$ 及び $R_{102}$ は各々独立して置換若しくは無置換のアルキル基、アリール基又はハロゲン原子を表す。

\*重量部が適当である。また、電荷輸送層の膜厚は5~100 $\mu$ m程度とすることが好ましい。ここで用いられる溶剤としては、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン、ジクロロメタン、モノクロロベンゼン、ジクロロエタン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトンなどが用いられる。

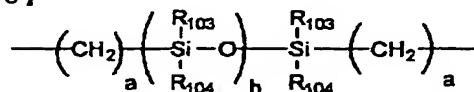
【0045】また、電荷輸送層には、電荷輸送物質としての機能と結着樹脂の機能を持った高分子電荷輸送物質も良好に使用される。これら高分子電荷輸送物質から構成される電荷輸送層は、耐摩耗性に優れたものである。高分子電荷輸送物質としては、公知の材料が使用できるが、トリアリールアミン構造を主鎖及び/又は側鎖に含むポリカーボネートが良好に用いられる。中でも、下記一般式(1)~(10)で表される高分子電荷輸送物質が良好に用いられ、これらを以下に例示し、具体例を示す。

【0046】(1)一般式(1)で表されるポリカーボネート

【化1】

1及び $m$ は0~4の整数を表し、 $Y$ は単結合、炭素原子数1~12の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-Z-O-CO-$ (式中、 $Z$ は脂肪族の2価基を表す。)、又は

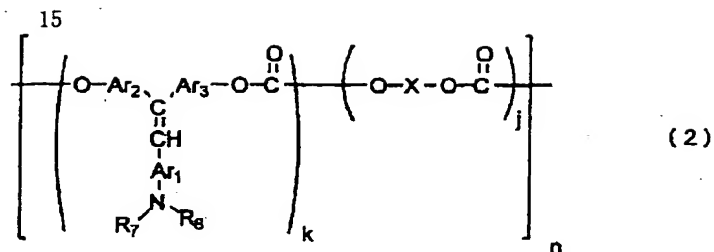
【化3】



(式中、 $a$ は1~20の整数を、 $b$ は1~2000の整数を、夫々表し、 $R_{103}$ 及び $R_{104}$ は置換若しくは無置換のアルキル基又はアリール基を表す。)を表す。ここで、 $R_{101}$ と $R_{102}$ 、 $R_{103}$ と $R_{104}$ は、それぞれ同一でも異なってもよい。

【0047】(2)一般式(2)で表されるポリカーボネート

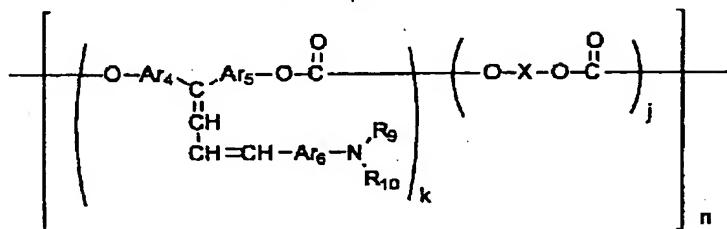
【化4】



式中、 $\text{R}_7$  及び  $\text{R}_8$  は置換若しくは無置換のアリール基を表し、 $\text{Ar}_1$ 、 $\text{Ar}_2$  及び  $\text{Ar}_3$  は同一又は異なるアリレン基を表す。X、k、j 及び n は、一般式 (1) の場合と同じである。

\* 【0048】 (3) 一般式 (3) で表されるポリカーボネート

【化5】

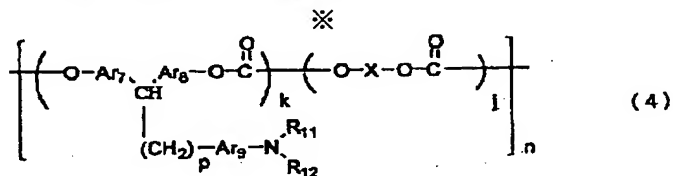


(3)

式中、 $\text{R}_9$  及び  $\text{R}_{10}$  は置換若しくは無置換のアリール基を表し、 $\text{Ar}_4$ 、 $\text{Ar}_5$  及び  $\text{Ar}_6$  は同一又は異なるアリレン基を表す。X、k、j 及び n は、一般式 (1) の場合と同じである。

※ 【0049】 (4) 一般式 (4) で表されるポリカーボネート

【化6】

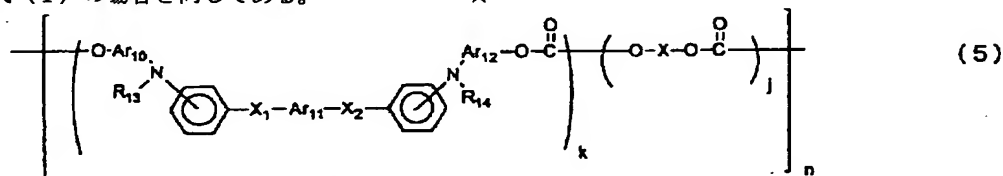


式中、 $\text{R}_{11}$  及び  $\text{R}_{12}$  は置換若しくは無置換のアリール基を、 $\text{Ar}_7$ 、 $\text{Ar}_8$  及び  $\text{Ar}_9$  は同一又は異なるアリレン基を、p は 1~5 の整数を、夫々表す。X、k、j 及び n は、一般式 (1) の場合と同じである。

★

30★ 【0050】 (5) 一般式 (5) で表されるポリカーボネート

【化7】

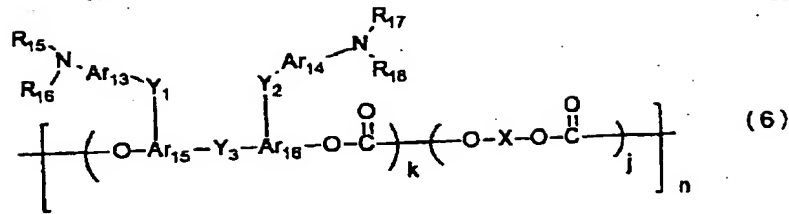


式中、 $\text{R}_{13}$  及び  $\text{R}_{14}$  は置換若しくは無置換のアリール基を、 $\text{Ar}_{10}$ 、 $\text{Ar}_{11}$  及び  $\text{Ar}_{12}$  は同一又は異なるアリレン基を、夫々表し、 $\text{X}_1$  及び  $\text{X}_2$  は置換若しくは無置換のエチレン基、又は置換若しくは無置換のビニレン基を表す。X、k、j 及び n は、一般式 (1) の場合と同じである。

40 ある。

【0051】 (6) 一般式 (6) で表されるポリカーボネート

【化8】

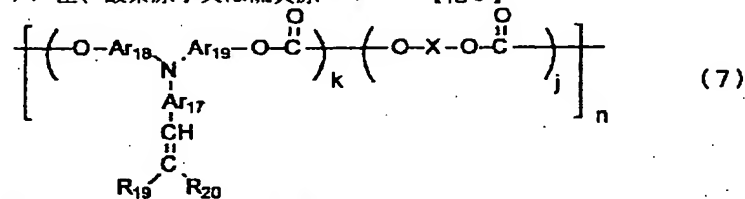


式中、 $\text{R}_{15}$ 、 $\text{R}_{16}$ 、 $\text{R}_{17}$  及び  $\text{R}_{18}$  は置換若しくは無置換のアリール基を、 $\text{Ar}_{13}$ 、 $\text{Ar}_{14}$ 、 $\text{Ar}_{15}$  及び  $\text{Ar}_{16}$  は同一又は異なるアリレン基を、夫々表し、 $\text{Y}_1$ 、 $\text{Y}_2$  及び  $\text{Y}_3$  は単結合、置換若しくは無置換のアルキレン基、置換若しくは無置換のシクロアルキレン基、置換若しくは無置換のアルキレンエーテル基、酸素原子又は硫黄原子

＊子、又はビニレン基を表し、同一であっても異なってもよい。 $\text{X}$ 、 $k$ 、 $j$  及び  $n$  は、一般式 (1) の場合と同じである。

【0052】 (7) 一般式 (7) で表されるポリカーボネート

＊【化9】

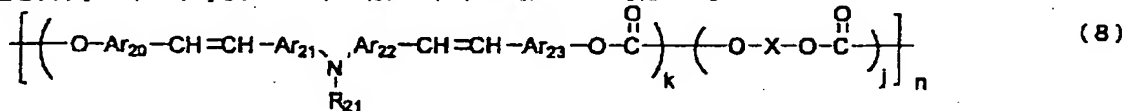


式中、 $\text{R}_{19}$  及び  $\text{R}_{20}$  は水素原子又は置換若しくは無置換のアリール基を表し、 $\text{R}_{19}$  と  $\text{R}_{20}$  は環を形成していてもよい。 $\text{Ar}_{17}$ 、 $\text{Ar}_{18}$  及び  $\text{Ar}_{19}$  は同一又は異なるアリレン基を表す。 $\text{X}$ 、 $k$ 、 $j$  及び  $n$  は、一般式 (1) の場合

20 ※ 合と同じである。

【0053】 (8) 一般式 (8) で表されるポリカーボネート

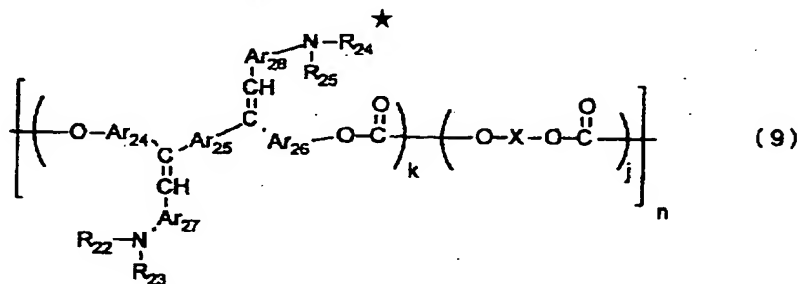
＊【化10】



式中、 $\text{R}_{21}$  は置換若しくは無置換のアリール基を、 $\text{Ar}_{20}$ 、 $\text{Ar}_{21}$ 、 $\text{Ar}_{22}$  及び  $\text{Ar}_{23}$  は同一又は異なるアリレン基を、夫々表す。 $\text{X}$ 、 $k$ 、 $j$  及び  $n$  は、一般式 (1) の場合と同じである。

★【0054】 (9) 一般式 (9) で表されるポリカーボネート

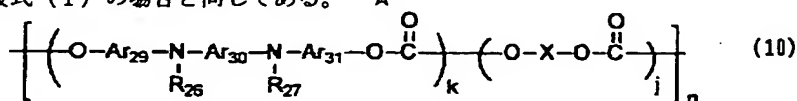
＊【化11】



式中、 $\text{R}_{22}$ 、 $\text{R}_{23}$ 、 $\text{R}_{24}$  及び  $\text{R}_{25}$  は置換若しくは無置換のアリール基を、 $\text{Ar}_{24}$ 、 $\text{Ar}_{25}$ 、 $\text{Ar}_{26}$ 、 $\text{Ar}_{27}$  及び  $\text{Ar}_{28}$  は同一又は異なるアリレン基を、夫々表す。 $\text{X}$ 、 $k$ 、 $j$  及び  $n$  は、一般式 (1) の場合と同じである。

40 ☆【0055】 (10) 一般式 (10) で表されるポリカーボネート

＊【化12】



式中、 $\text{R}_{26}$  及び  $\text{R}_{27}$  は置換若しくは無置換のアリール基を、 $\text{Ar}_{29}$ 、 $\text{Ar}_{30}$  及び  $\text{Ar}_{31}$  は同一又は異なるアリレン基を、夫々表す。 $\text{X}$ 、 $k$ 、 $j$  及び  $n$  は、一般式 (1)

の場合と同じである。

【0056】 本発明において電荷輸送層 37 中に可塑剤やレベリング剤を添加してもよい。可塑剤としては、ジ

ブチルフタレート、ジオクチルフタレートなど一般の樹脂の可塑剤として使用されているものがそのまま使用でき、その使用量は、結着樹脂に対して0~30重量%程度が適当である、レベリング剤としては、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイルなどのシリコンオイル類や、側鎖にパーフルオロアルキル基を有するポリマーあるいはオリゴマーが使用され、その使用量は結着樹脂に対して0~1重量%が適当である。

【0057】次に、感光層が単層構成33の場合について述べる。単層感光層の形成には、上述した特定の方法によって作製された顔料を結着樹脂中に分散した分散液が使用できる。即ち、単層感光層は、電荷発生物質、電荷輸送物質及び結着樹脂を適当な溶剤に溶解ないし分散し、これを塗布、乾燥することによって形成できる。更に、この感光層には上述した電荷輸送材料を添加した機能分離タイプとしても良く、良好に使用できる。また、必要により、可塑剤やレベリング剤、酸化防止剤等を添加することもできる。

【0058】結着樹脂としては、先に電荷輸送層37で挙げた結着樹脂をそのまま用いるほかに、電荷発生層35で挙げた結着樹脂を混合して用いてもよい。もちろん、先に挙げた高分子電荷輸送物質も良好に使用できる。結着樹脂100重量部に対する、電荷発生物質の量は5~40重量部が好ましく、電荷輸送物質の量は0~190重量部が好ましく、更に好ましくは50~150重量部である。単層感光層は、電荷発生物質、結着樹脂を必要ならば電荷輸送物質とともにテトラヒドロフラン、ジオキサン、ジクロロエタン、シクロヘキサン等の溶媒を用いて分散機等で分散した塗工液を、浸漬塗工法やスプレーコート、ビードコートなどで塗工して形成できる。単層感光層の膜厚は5~100 $\mu$ m程度が適当である。

【0059】本発明の電子写真感光体には、導電性支持体31と感光層との間に下引き層を設けることができる。下引き層は一般には樹脂を主成分とするが、これらの樹脂はその上に感光層を溶剤で塗布することを考えると、一般の有機溶剤に対して耐溶剤性の高い樹脂であることが望ましい。このような樹脂としては、ポリビニルアルコール、カゼイン、ポリアクリル酸ナトリウム等の水溶性樹脂、共重合ナイロン、メトキシメチル化ナイロン等のアルコール可溶性樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド-メラミン樹脂、エポキシ樹脂等、三次元網目構造を形成する硬化型樹脂等が挙げられる。また、下引き層にはモアレ防止、残留電位の低減等のために酸化チタン、シリカ、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化インジウム等で例示できる金属酸化物の微粉末顔料を加えてもよい。

【0060】これらの下引き層は、前述の感光層の如く適当な溶媒、塗工法を用いて形成することができる。更に、本発明の下引き層として、シランカップリング剤、

チタンカップリング剤、クロムカップリング剤等を使用することもできる。この他、本発明の下引き層には、 $Al_2O_3$ を陽極酸化にて設けたものや、ポリパラキシレン（パリレン）等の有機物や $SiO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $TiO_2$ 、ITO、 $CeO_2$ 等の無機物を真空薄膜作製法にて設けたものも良好に使用できる。このほかにも公知のものを用いることができる。下引き層の膜厚は0~5 $\mu$ mが適当である。

【0061】本発明の電子写真感光体には、感光層保護の目的で、保護層が感光層の上に設けられることもある。保護層に使用される材料としてはABS樹脂、ACS樹脂、オレフィン-ビニルモノマー共重合体、塩素化ポリエーテル、アリル樹脂、フェノール樹脂、ポリアセタール、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアクリレート、ポリアリルスルホン、ポリブチレン、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、アクリル樹脂、ポリメチルペンテン、ポリプロピレン、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、ポリスチレン、AS樹脂、ブタジエン-スチレン共重合体、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、エポキシ樹脂等の樹脂が挙げられる。保護層にはその他、耐摩耗性を向上する目的でポリテトラフルオロエチレンのような弗素樹脂、シリコン樹脂、及びこれらの樹脂に酸化チタン、酸化錫、チタン酸カリウム等の無機材料を分散したもの等を添加することができる。保護層の形成法としては、通常の塗布法が採用される。なお、保護層の厚さは0.1~10 $\mu$ m程度が適当である。また、以上のほかに真空薄膜作製法にて形成したa-C、a-SiCなど公知の材料を保護層として用いることができる。

【0062】本発明においては、感光層と保護層との間に中間層を設けることも可能である。中間層には、一般にバインダー樹脂を主成分として用いる。これら樹脂としては、ポリアミド、アルコール可溶性ナイロン、水溶性ポリビニルブチラール、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。中間層の形成法としては、前述のごとく通常の塗布法が採用される。なお、中間層の厚さは0.05~2 $\mu$ m程度が適当である。

【0063】次に図面を用いて本発明の電子写真方法ならびに電子写真装置を詳しく説明する。

【0064】図5は、本発明の電子写真プロセス及び電子写真装置を説明するための概略図であり、以下に示すような変形例も本発明の範疇に属するものである。

【0065】図5において、感光体1は導電性支持体上に前述の方法により作製された分散液を用いて製膜した感光層（好ましくは特定のX線回折スペクトルを与えるTiOPc感光層）が設けられてなる。感光体1はドラム状の形状を示しているが、シート状、エンドレスベル

10

20

30

40

50

ト状のものであっても良い。帯電チャージャー 3、転写前チャージャー 7、転写チャージャー 10、分離チャージャー 11、クリーニング前チャージャー 13 には、コロトロン、スコロトロン、固体帯電器（ソリッド・ステート・チャージャー）、帯電ローラを始めとする公知の手段が用いられる。

【0066】転写手段には、一般に上記の帯電器が使用できるが、図に示されるように転写チャージャーと分離チャージャーを併用したものが効果的である。

【0067】また、画像露光部 5、除電ランプ 2 等の光源には、蛍光灯、タングステンランプ、ハロゲンランプ、水銀灯、ナトリウム灯、発光ダイオード（LED）、半導体レーザー（LD）、エレクトロルミネッセンス（EL）などの発光物全般を用いることができる。そして、所望の波長域の光のみを照射するために、シャープカットフィルター、バンドパスフィルター、近赤外カットフィルター、ダイクロイックフィルター、干渉フィルター、色温度変換フィルターなどの各種フィルターを用いることもできる。

【0068】かかる光源等は、図 5 に示される工程の他に光照射を併用した転写工程、除電工程、クリーニング工程、あるいは前露光などの工程を設けることにより、感光体に光が照射される。

【0069】さて、現像ユニット 6 により感光体 1 上に現像されたトナーは、転写紙 9 に転写されるが、全部が転写されるわけではなく、感光体 1 上に残存するトナーも生ずる。このようなトナーは、ファーブラシ 14 及びブレード 15 により、感光体より除去される。クリーニングは、クリーニングブラシだけで行なわれることもあり、クリーニングブラシにはファーブラシ、マグファー  
30

【0070】電子写真感光体に正（負）帯電を施し、画像露光を行なうと、感光体表面上には正（負）の静電潜像が形成される。これを負（正）極性のトナー（検電微粒子）で現像すれば、ポジ画像が得られるし、また正（負）極性のトナーで現像すれば、ネガ画像が得られる。かかる現像手段には、公知の方法が適用されるし、また、除電手段にも公知の方法が用いられる。

【0071】図 6 には、本発明による電子写真プロセスの別の例を示す。感光体 21 は前述の方法により作製された分散液を用いて製膜した感光層（好ましくは特定の X 線回折スペクトルを与える TiOPc 感光層）を有しており、駆動ローラ 22a、22b により駆動され、帯電器 23 による帯電、光源 24 による画像露光、現像（図示せず）、帯電器 25 を用いる転写、光源 26 によるクリーニング前露光、ブラシ 27 によるクリーニング、光源 28 による除電が繰返し行なわれる。図 6 においては、感光体 21（勿論この場合は支持体が透光性である）に支持体側よりクリーニング前露光の光照射が行なわれる。

【0072】以上の図示した電子写真プロセスは、本発明における実施形態を例示するものであって、もちろん他の実施形態も可能である。例えば、図 6 において支持体側よりクリーニング前露光を行っているが、これは感光層側から行ってもよいし、また、画像露光、除電露光の照射を支持体側から行ってもよい。

【0073】一方、光照射工程は、画像露光、クリーニング前露光、除電露光が図示されているが、他に転写前露光、画像露光のプレ露光、及びその他公知の光照射工程を設けて、感光体に光照射を行なうこともできる。

【0074】以上に示すような画像形成手段は、複写装置、ファクシミリ、プリンター内に固定して組み込まれていてもよいが、プロセスカートリッジの形でそれら装置内に組み込まれてもよい。プロセスカートリッジとは、感光体を内蔵し、他に帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、クリーニング手段、除電手段を含んだ 1 つの装置（部品）である。プロセスカートリッジの形状等は多く挙げられるが、一般的な例として、図 7 に示すものが挙げられる。感光体 16 は、導電性支持体上に前述の方法により作製された分散液を用いて成膜した感光層（好ましくは特定の X 線回折スペクトルを与える TiOPc 感光層）を有してなるものである。

【0075】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げて説明するが、本発明はこれら実施例により制約を受けるものではない。なお、部はすべて重量部である。

【0076】まず、ブラッグ角  $2\theta$  の最大回折ピークが  $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$  にある結晶形（いわゆる Y 型）のチタニルフタロシアニン顔料の具体的な合成例を述べる。

（顔料製造例）フタロジニトリル 525 部と 1-クロロナフタレン 4000 部を攪拌混合し、窒素気流下で四塩化チタン 190 部を滴下する。滴下終了後、徐々に  $200^\circ\text{C}$  まで昇温し、反応温度を  $190^\circ\text{C} \sim 210^\circ\text{C}$  の間に保ちながら 5 時間攪拌して反応を行った。反応終了後、放冷し  $130^\circ\text{C}$  になったところで熟時ろ過し、次いで 1-クロロナフタレンで粉体が青色になるまで洗浄し、次にメタノールで数回洗浄し、更に  $80^\circ\text{C}$  の熱水で数回洗浄した後、乾燥し 422 部の粗チタニルフタロシアニン顔料を得た。得られた熱水洗浄処理した粗チタニルフタロシアニン顔料のうち 60 部を 96% 硫酸 1000 部に  $3 \sim 5^\circ\text{C}$  下で攪拌し、溶解し、ろ過した。得られた硫酸溶液を氷水 35000 部中に攪拌しながら滴下し、析出した結晶をろ過、次いで洗浄液が中性になるまで水洗を繰り返し、チタニルフタロシアニン顔料の水ペーストを得た。この水ペーストに 1、2-ジクロロエタン 1500 部を加え、室温下 2 時間攪拌した後、メタノール 2500 部を更に加えて攪拌し、ろ過した。これをメタノール洗浄し、更に乾燥してチタニルフタロシアニン顔料 49  
50

【0077】顔料製造例で得られたチタニルフタロシアニン顔料についてのX線回折スペクトルを、以下に示す\*

X線管球 Cu、 電圧 40 kV、 電流 20 mA、  
走査速度 1°/分、 走査範囲 3° ~ 40° 時定数 2 秒、

【0078】顔料製造例で得られたチタニルフタロシアニン顔料のX線回折スペクトルを、図 8 に示す。得られたチタニルフタロシアニン顔料は、ブラッグ角  $2\theta$  の最大ピークが少なくとも  $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$  にある結晶形を有していることが分かる。

【0079】実施例 1 顔料製造例で作製した顔料は大きな塊を含んでいた ※

上記顔料 370 部  
ブチラル樹脂 250 部  
2-ブタノン 5000 部

ブチラル樹脂はあらかじめ別の容器で 2-ブタノンに溶解しておいたものを使用した。これを分散液 1 とする。

【0080】実施例 2

実施例 1 におけるパス分散を 2 回行った以外は、実施例 1 と全く同様にして分散液を作製した。これを分散液 2 とする。

【0081】実施例 3

実施例 1 におけるパス分散を 4 回行った以外は、実施例 1 と全く同様にして分散液を作製した。これを分散液 3 とする。

【0082】比較例 1 実施例 1 におけるパス分散を行わず、始めから弁を調節して片側のストックタンクのみを使用して循環分散（循環分散時間 30 分）を行った。これを分散液 4 とする。

【0083】比較例 2 実施例 1 におけるパス分散を行★30

※め、市販のミキサーにより粗粉碎を行った。この結果、約  $200\mu\text{m}$  以下程度の粉体を得た。この顔料を用い、図 1 に示すようなビーズミル分散機を用いて、下記組成の液の分散を行った。片方のストックタンクからもう一方のストックタンクに分散室を通して送液する分散操作（パス分散と呼ぶ）を 1 回行った。

★わず、始めから弁を調節して片側のストックタンクのみを使用して循環分散（循環分散時間 180 分）を行った。これを分散液 5 とする。

【0084】比較例 3 実施例 1 における分散条件において、ブチラル樹脂を添加せずに分散を行い、分散後にブチラル樹脂を溶解した。これを分散液 6 とする。

【0085】上記のように作製した分散液を以下のように評価した。平均粒径・粒度分布は堀場製作所：CAP A700 にて測定した。粒度分布の評価は、全体の分布に対する各粒子サイズの範囲を体積分率で算出される数値を持って評価した。また、分散液を乾固し、粉末とした後、X線回折スペクトルを測定した。結果を表 1 に示す。

【0086】

【表 1】

	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	5 Vol% 以上の割合 を 持つ範囲 ( $\mu\text{m}$ )	X線回折スペクトル
分散液 1	0.29	0.5-0.1	図 8 と同じ
分散液 2	0.24	0.4-0.1	図 8 と同じ
分散液 3	0.20	0.4-0.05	図 8 と同じ
分散液 4	0.40	0.8-0.1	図 8 と同じ
分散液 5	0.23	0.7-0.1	26.3° 近傍に 新たなピークが出現
分散液 6	0.26	0.5-0.1	26.3° 近傍に 新たなピークが出現

表 1 より、分散液 1 ~ 3 は平均粒径も細かく、結晶型の変化のない分散液であることが分かる。

【0087】次いで、塗工性を評価するため直径 30 mm のアルミニウムシリンダーに浸漬塗工法により、先述の分散液 1 ~ 4 を塗工した。塗膜の状態を目視にて評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0088】

【表 2】



25

	塗膜の状態
分散液 1	良好
分散液 2	良好
分散液 3	良好
分散液 4	粗大粒子の存在 による塗膜欠陥の発生

表 2 により、分散液 1～3 を用いた場合には塗膜欠陥のない良好な塗膜が得られることが分かる。

【0089】保存性の試験として、分散液 1～4 を室温暗所にて 1 ヶ月間静置保存し、保存後の分散液の状態を観察した。結果を表 3 に示す。

【0090】

【表 3】

〔下引き層塗工液〕

二酸化チタン粉末

ポリビニルブチラール

2-ブタノン

【0093】〔電荷発生層塗工液〕前記分散液 1～5 を 20※

それぞれ用いた。

〔電荷輸送層塗工液〕

ポリカーボネート

下記構造式の電荷輸送物質

【化 13】

塩化メチレン

【0095】このようにして得られた電子写真感光体を図 6 に示す電子写真プロセス（但し、クリーニング前露光は無し）に装着し、画像露光光源を 780mm の半導体レーザー（ポリゴン・ミラーによる画像書き込み）と☆

		画像（初期）	画像（8000 枚目）
実施例 4	分散液 1	良好	良好
実施例 5	分散液 2	良好	良好
実施例 6	分散液 3	良好	良好
比較例 4	分散液 4	塗膜欠陥に伴うわずかな異常画像の発生	塗膜欠陥に伴う異常画像の発生
比較例 5	分散液 5	良好	濃度低下の発生

分散液 4 を用いた感光体の電荷発生層は、分散液中に粗大粒子が存在しているため、塗膜欠陥（ポチ、スジな

50

ど）を生じた。これにより異常画像の発生が認められた。また、分散液 5 を用いた感光体は、繰返し使用後

26

	1 ヶ月後の分散液の状態
分散液 1	良好
分散液 2	良好
分散液 3	良好
分散液 4	顔料粒子の沈降が認められる

表 3 の結果から、分散液 1～3 は保存性・分散安定性にも優れていることが分かる。

【0091】実施例 4～6 及び比較例 4、5

電鍍ニッケルベルト上に下記組成の下引き層塗工液、電荷発生層塗工液、及び電荷輸送層塗工液を、順次塗布・乾燥し、積層感光体を作製した。

【0092】

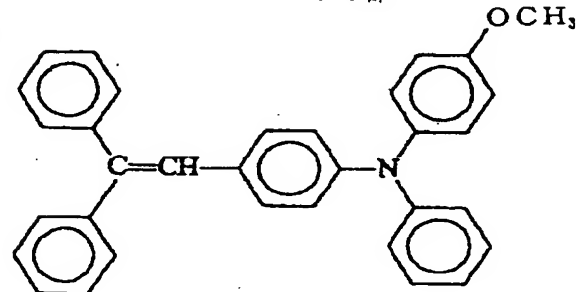
15 部

6 部

150 部

10 部

7.5 部



30

80 部

☆した。連続して 8000 枚の印刷を行い、その時の画像評価を行った。結果を表 4 に示す。

【0096】

【表 4】

に、画像濃度の低下を生じた。表 4 より分散液 1～3 を用いた感光体は、初期及び繰り返し使用後にも良好な画像を与えていることが分かる。

#### 【0097】実施例 7、8 及び比較例 6

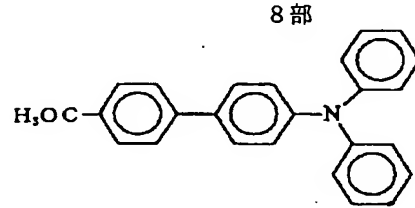
アルミニウムシリンダー表面を陽極酸化処理した後、封孔処理を行った。この上に、下記電荷発生層塗工液、電荷輸送層塗工液を、順次塗布・乾燥して各々 0.2  $\mu\text{m}$  \*

〔電荷輸送層塗工液〕

下記構造式の電荷輸送物質

【化 14】

※10※



ポリカーボネート

塩化メチレン

【0100】このようにして得られた電子写真感光体を図 7 に示す電子写真用プロセスカートリッジに装着した後、画像形成装置に搭載した。画像露光光源を 780 m m の半導体レーザー（ポリゴン・ミラーによる画像書き込み）として、現像直前の感光体の表面電位が測定できるように表面電位計のプローブを挿入した。連続して 6 ★

★ 000 枚の印刷を行い、その時の画像露光部と画像非露光部の表面電位を初期と 6000 枚後に測定した結果を表 5 に示す。

【0101】

【表 5】

		画像（初期）		画像（5000 枚目）	
		画像非露光部	画像露光部	画像非露光部	画像露光部
実施例 7	分散液 1	-913	-111	-915	-116
実施例 8	分散液 2	-916	-108	-920	-113
比較例 6	分散液 5	-920	-132	-950	-185

表 5 より、分散液 1～2 を用いた感光体は、繰り返し使用後にも安定した表面電位を維持していることが分かる。

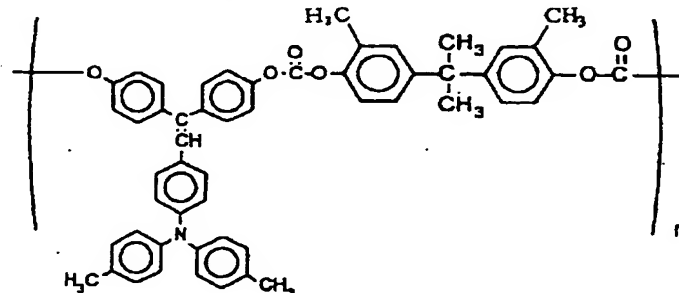
#### 【0102】実施例 9

実施例 4 における支持体を電鍍ニッケル・ベルトからアルミシリンダーに変えた以外は、実施例 4 と全く同様に☆

〔電荷輸送層塗工液〕

下記構造式の高分子電荷輸送物質

【化 15】



塩化メチレン

【0105】実施例 11

\* 厚の電荷発生層、20  $\mu\text{m}$  厚の電荷輸送層を形成し、本発明の電子写真感光体を作製した。

【0098】〔電荷発生層塗工液〕実施例 7 には前記分散液 1 を用い、実施例 8 には前記分散液 2 を用い、比較例 6 には前記分散液 5 を用いた。

【0099】

8 部

10 部

80 部

★ 000 枚の印刷を行い、その時の画像露光部と画像非露光部の表面電位を初期と 6000 枚後に測定した結果を表 5 に示す。

【0101】

【表 5】

☆して感光体を作製した。

【0103】実施例 10

実施例 4 の電荷輸送層塗工液を以下の組成に変えた以外は、実施例 4 と全く同様に感光体を作製した。

【0104】

10 部

100 部

50 実施例 4 の電荷輸送層塗工液を以下の組成に変えた以外

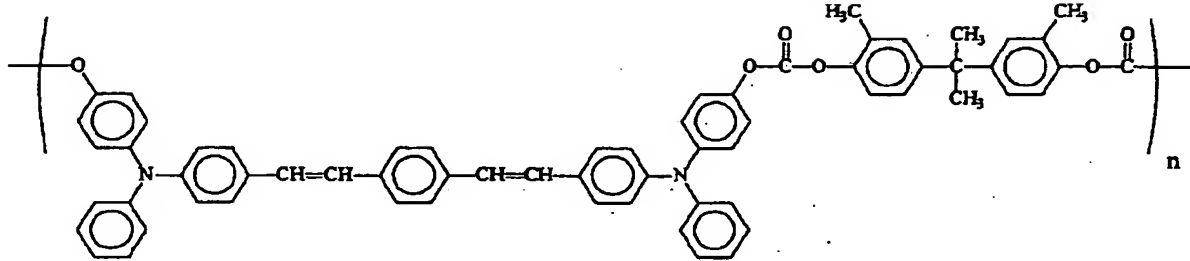
は、実施例 4 と全く同様に感光体を作製した。 \* \* 【0106】

【電荷輸送層塗工液】

下記構造式の高分子電荷輸送物質

10部

【化16】



塩化メチレン

100部

【0107】上記の実施例 9～11 の各電子写真感光体を図 5 に示す電子写真プロセスに装着し（但し、画像露光光源を 780nm に発光を持つ LD とした）、連続して一万枚の印刷を行い、その時の画像を初期と一万枚後※

※に評価した。また、電荷輸送層の膜厚の変化（減少量）を測定した。結果を表 6 に示す。

【0108】

【表 6】

	画像（初期）	画像（1 万枚目）	膜厚減少量（ミクロン）
実施例 9	良好	ごくわずかに黒スジ（但し、問題になるほどではない）	3. 1
実施例 10	良好	良好	1. 4
実施例 11	良好	良好	1. 5

表 4 から実施例 10 及び 11 の電子写真感光体は、特に耐摩耗性を示していることがわかる。

【0109】

【発明の効果】本発明によれば、分散液作製にあたり非常に効率的に、且つ結晶型を変えることない分散液を作製する方法が提供され、この方法を用いることにより、特定の結晶型を維持したまま、粒径の細かい分散液が提供される。この分散液は、電子写真感光体用分散液として非常に有用であり、特定の感光体特性を与え、且つ塗膜欠陥の少ない感光体を作製することが可能である。これにより、特定の特性（高感度・繰り返し使用によっても安定な表面電位）を維持しつつ、耐摩耗性の高い感光体が提供される。更に、高感度を失うことなく繰り返し使用によっても帯電性の低下と残留電位の上昇を生じない安定な電子写真装置及び電子写真装置用プロセスカートリッジが提供される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明における感光層を形成するための分散液を得るのに好適な装置の概略図である。

【図 2】本発明で用いられる電子写真感光体の模式断面図である。

【図 3】本発明で用いられる別の電子写真感光体の模式断面図である。

【図 4】本発明で用いられる更に別の電子写真感光体の模式断面図である。

【図 5】本発明の電子写真プロセス及び電子写真装置を説明するための概略図である。

【図 6】本発明の電子写真プロセス及び電子写真装置を説明するための概略図である。

【図 7】本発明の代表的な電子写真装置を説明するための概略図である。

【図 8】本発明の顔料製造例により得られるチタニルフトロシアン顔料の X 線回折スペクトルである。

【符号の説明】

- 1 感光体
- 2 除電ランプ
- 3 帯電チャージャ
- 4 イレーサ
- 5 画像露光部
- 6 現像ユニット
- 7 転写前チャージャ
- 8 レジストローラ
- 9 転写紙
- 10 転写チャージャ
- 11 分離チャージャ
- 12 分離爪
- 13 クリーニング前チャージャ
- 14 ファーブラシ
- 15 クリーニングブレード
- 16 感光体

31

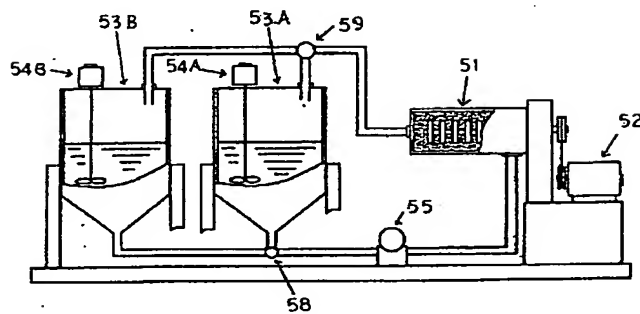
32

- 17 帯電チャージャ
- 18 クリーニングブラシ
- 19 画像露光部
- 20 現像ローラ
- 21 感光体
- 22 a、22 b 駆動ローラ
- 23 帯電チャージャ
- 24 像露光源
- 25 転写チャージャ
- 26 クリーニング前露光部
- 27 クリーニングブラシ
- 28 除電光源

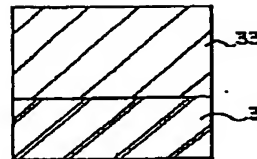
- \* 31 導電性支持体
- 33 感光層
- 35 電荷発生層
- 37 電荷輸送層
- 51 分散室
- 52 モータ
- 53 A、53 B ストックタンク
- 54 A、54 B 攪拌機
- 55 ポンプ
- 10 58 三方弁
- 59 三方弁

\*

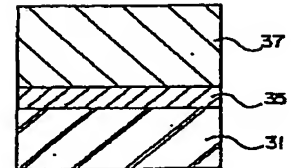
【図 1】



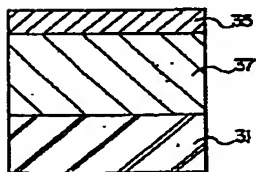
【図 2】



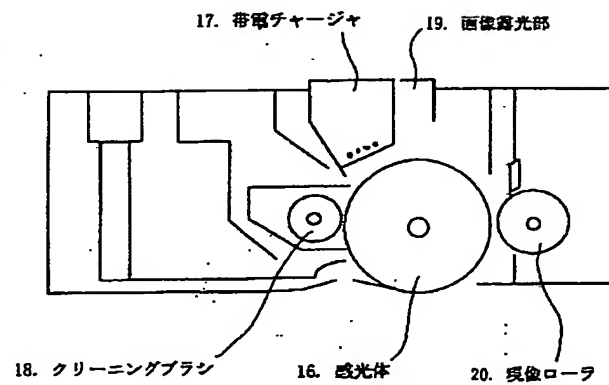
【図 3】



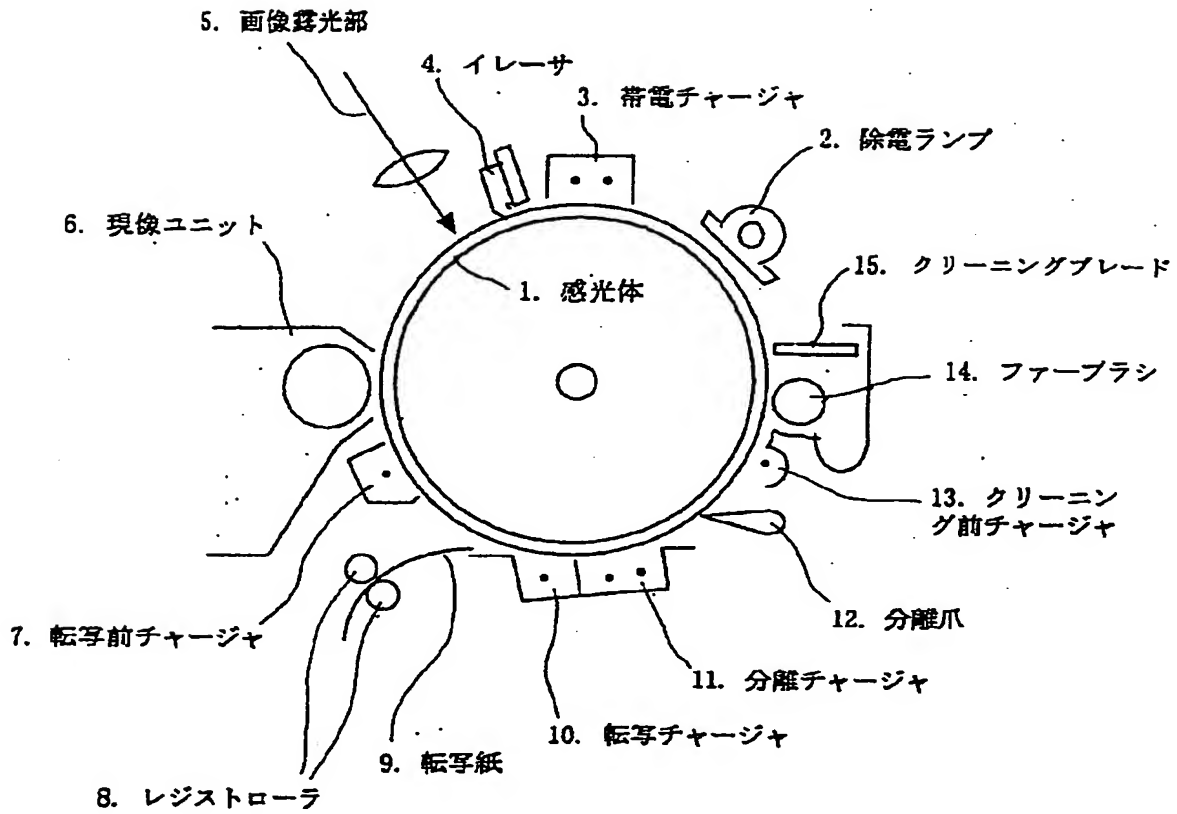
【図 4】



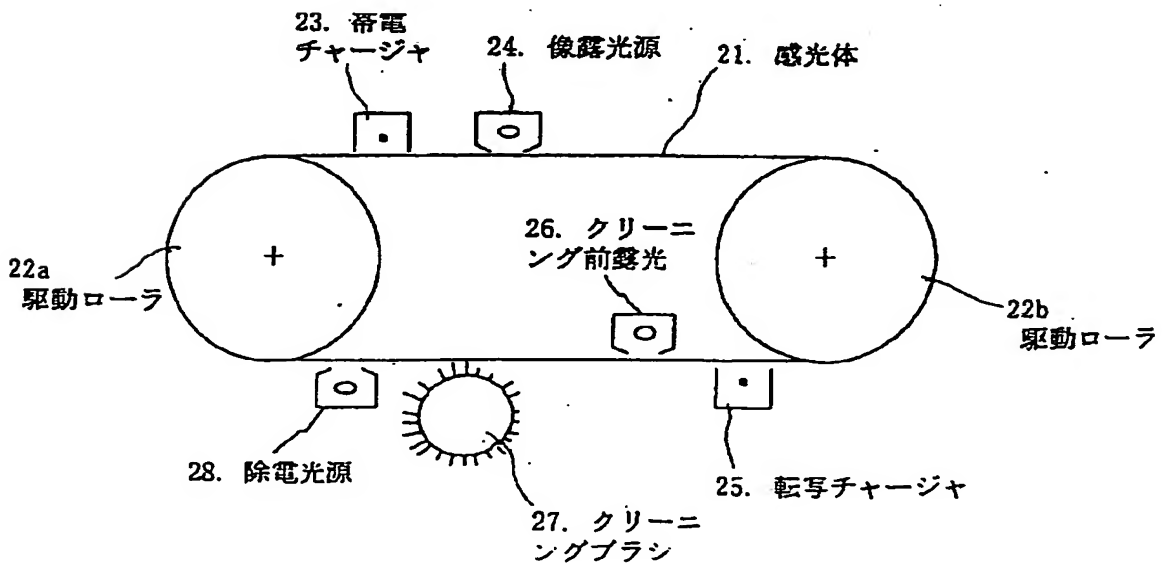
【図 7】



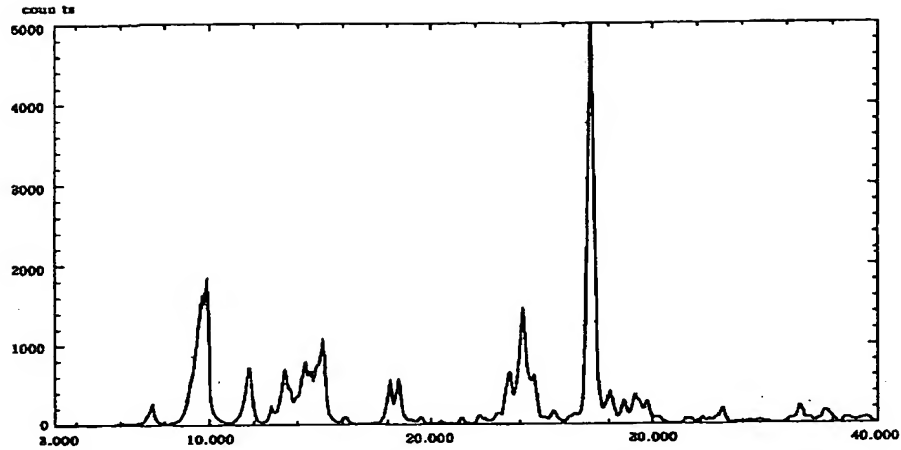
【図5】



【図6】



【図8】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード (参考)
G 0 3 G 5/06	3 7 1	G 0 3 G 5/06	3 7 1
5/07	1 0 3	5/07	1 0 3

(72) 発明者 清原 貴人	F ターム (参考)
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式	2H068 AA19 AA20 AA32 AA34 AA35
会社リコー内	BA38 BA39 BB25 BB44 EA13
	EA16 EA19 EA20 FA27